

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17707

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P T	6904-4 J		
B 0 5 D 7/24	3 0 3 E	8616-4 D		
C 0 9 D 5/04	P P V	6904-4 J		
7/12	P S M	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-169973	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 7 月10日	(72)発明者	朝比奈 芳幸 宮崎県延岡市旭町 6 丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内

(54)【発明の名称】 流動制御剤およびそれを用いた水系塗料組成物

(57)【要約】

【構成】 脂肪族、脂環族ポリイソシアナートから誘導された分子内に、尿素結合を脂肪族モノアミン等のアミン化合物とイソシアナートの反応で組み込み、かつ、アミノ酸等のカルボン酸、スルホン酸等の親水性基を活性水素とイソシアナートの反応によりともに組み込んだ水系流動制御剤及びこれを用いて流動制御された水系塗料組成物。

【効果】 本発明の流動制御剤は地球環境、安全、衛生等に優れている水系塗料に揺変性を付与することができ、その結果タレを防止することができ、平滑な塗膜を形成することができる優れた水性塗料組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイソシアナートから誘導された分子内に尿素結合、親水性基をともに有する事を特徴とする流動制御剤。

【請求項2】請求項1の流動制御剤で流動制御された水系塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、流動制御剤およびそれを用いた水系塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、塗料を塗装する場合、適度の揺変性がないとタレが発生する。そのため、揺変性を付与するために多くの提案がなされている。従来、揺変性を付与する揺変剤としては、炭酸カルシウム、有機ベントナイト、シリカ、ポリアミドワックスなどが使用されている。このうち、炭酸カルシウム、有機ベントナイト、シリカは、十分な揺変性を与えるが、硬化後の塗膜光沢が低下するという欠点を有しており、そのため例えば自動車塗料などの高い光沢が必要な分野への使用が困難であった。有機ポリアミドワックスは、光沢の低下はそれほどでないが、溶剤の種類により、揺変性が発現しなかったり、あるいはまた温度が上昇すると溶解して、効果を失ったり、粒子が凝集してブツを生じたりする等の欠点を有していた。

【0003】これに対して、揺変性付与技術として、特公昭60-23707号公報には、ベンジルアミンとジイソシアナート、特開昭61-97375号公報にはアニリン、モノエタノールアミンとジイソシアナート、特開昭62-169874号公報には、シクロヘキシルアミンとジイソシアナート、特開昭62-184070号公報には、 $\beta$ -フェニルエチルアミンとジイソシアナート、特開平1-163279号公報には、パトトルジンとヘキサメチレンジイソシアナートが開示されている。また、特開昭60-108479号公報には、アミノシラン化合物およびヒドロキシモノアミンとポリイソシアナートが開示されている。これらは、イソシアナートとアミンを反応させることにより生成する尿素結合の凝集力を利用している。

【0004】また、特開昭61-42580号公報、特開平1-261450号公報、特開平2-208377号公報等が開示されている一般にミクロゲルと言われる架橋重合体粒子を塗料中に分散させ、揺変性を発現させる方法も提案されている。しかし、これらはいずれも溶剤系塗料における揺変性付与技術である。近年特に地球環境、安全、衛生などの観点から水系塗料が注目されている。建築外装から産業製品、例えば食缶用、コイルコーティング用等の工業塗料にも広く使用されるようになってきた。更に、耐候性、耐薬品性、耐衝撃性等の高度な品質が要求される自動車塗料、特にメタリック塗装に

関する提案も多い。これらの水系塗料においても、流動制御が大きな課題となっている。

## 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、水系塗料組成物に揺変性を付与するための流動制御剤および、それを用いた水系塗料組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、特定の流動制御剤を水系塗料組成物に分散させることにより、優れた揺変性を付与することが出来、前記課題を解決するものである。即ち本発明は、ポリイソシアナートから誘導された分子内に尿素結合、親水基をともに有する事を特徴とする水系流動制御剤およびこれを用いて流動制御された水系塗料組成物に関するものである。

【0007】本発明の流動制御剤に含まれる尿素結合は、有機ポリイソシアナートとアミン化合物の反応により形成されることが好ましい。このような有機ポリイソシアナートとしては、例えば芳香族、脂肪族および、または脂環族ポリイソシアナートおよびこれらから誘導されたポリイソシアナートがある。芳香族ポリイソシアナートとしては、例えば2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、1, 5-ジイソシアナートナフタリン等があり、脂肪族ポリイソシアナートとしては、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアナート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、リジンイソシアナート、1, 8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン等があり、脂環族ポリイソシアナートとしては、例えば3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアナート（イソホロンジイソシアナート）、1, 3-もしくは1, 4-ジイソシアナートシクロヘキサン、1, 3-もしくは1, 4-ビス（イソシアナートメチル）-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等がある。そしてこれら単独または2種以上から誘導されるビュレット型ポリイソシアナート、環状3量化して得られるイソシアヌレート型ポリイソシアナート等を挙げることが出来る。特にイソシアヌレート型ポリイソシアナートが好ましく、更に脂肪族、脂環族ポリイソシアナートのイソシアヌレート型ポリイソシアナートが好ましい。

【0008】イソシアヌレート型ポリイソシアナートを合成する際、ヒドロキシル化合物を用いて変性してもよい。ヒドロキシル化合物としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、フェノール等のモノヒ

ドロキシ化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール等のジヒドロキシル化合物等がある。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。

【0009】イソシアヌレート化反応は通常触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば第4級アンモニウム塩やそれらの有機弱酸塩、アルキルカルボン酸のアルキル金属塩、金属アルコラート、アミノシリル基含有化合物等がある。触媒濃度は、通常、イソシアナート化合物に対して10ppm~1.0%の範囲から選択される。

【0010】反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアナート基に対して不活性な溶剤を用いるべきである。反応温度は通常20~160℃、好ましくは40~120℃である。反応が目的の転化率に達したならば、例えば、スルホン酸、燐酸等により触媒を失活させ、反応を停止する。

【0011】未反応物および溶剤を除去しイソシアヌレート型ポリイソシアナート化合物を得ることができる。前記の尿素結合を形成するアミン化合物とは分子内にアミノ基を有するものであり、例えば脂肪族モノアミン、アミノシラン化合物、エーテルアミン、アルキルシクロヘキシルアミン、芳香族アミン、モノヒドロキシアミン、ポリヒドロキシアミン、アミノカルボン酸、アミノスルホン酸、ポリアミン等がある。

【0012】脂肪族モノアミンとしては、例えばベンジルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、第2級プロピルアミン、n-ブチルアミン、第2級ブチルアミン、第3級ブチルアミン、n-ペンチルアミン、 $\alpha$ -メチルブチルアミン、 $\alpha$ -エチルプロピルアミン、 $\beta$ -エチルブチルアミン、 $\gamma$ -メチルブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等がある。

【0013】アミノシラン化合物としては、例えば $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。エーテルアミンとしては、例えば2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシ-1-プロピルアミン、1-メトキシメチルプロピルアミン、3-エトキシ-1-プロピルアミン、p-メトキシベンジルアミン、フルフリルアミン等がある。

【0014】アルキルシクロヘキシルアミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、n-プロピルシクロヘキシルアミン等がある。芳香族アミンとしては、例えば $\beta$ -フェニルエチルアミン、パラトルイジン、アニリン等がある。

【0015】モノヒドロキシアミンとしては、例えば2-アミノエタノール、1-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノブタノール、5-アミノペンタノール等がある。ポリヒドロキシアミンとしては、例えば2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等がある。

【0016】アミノカルボン酸としては、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、アミノプロピオン酸、アミノ酪酸、アントラニル酸、アミノ安息香酸等がある。アミノスルホン酸としては、例えばタウリン等がある。

【0017】また、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基をともに分子内に有する化合物としては例えば、イソシステイン、4-アミノ-2-スルホ安息香酸等がある。ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 2, 3-トリアミノプロパン等がある。

【0018】これらは、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。親水性基としては、カルボキシル基、スルホン基、スルホニウム基、ホスホニウム基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、エーテル基等がある。これら親水性基はそれぞれ単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0019】分子内に尿素結合と親水性基をともに存在させる方法としては、有機ポリイソシアナートを骨格としてアミン化合物との反応による尿素結合の形成、および下記に示す親水性基の導入方法等を利用することができる。親水性基の導入方法としては、①活性水素と親水性基を共に有する化合物とイソシアナートを反応させる方法。②活性水素と第3級窒素を共に有する化合物をイソシアナートと反応させた後、有機酸塩、無機酸塩、第4級アンモニウム塩にする方法。③活性水素とエポキシ基をともに有する化合物とイソシアナートと反応させた後、

(1) 2塩基酸と反応させる方法。

【0020】(2) ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基の3者のいずれかとカルボキシル基のメチルエステルを共に有する化合物を反応させた後、加水分解する方法。

(3) カルボキシル基およびまたはスルホン基とアミノ基を共に有する化合物と反応させる方法。

【0021】(4) オニウム塩形成性物質を有機酸もしくは無機酸と組み合わせて反応させる方法。

等がある。上記活性水素とはイソシアナートと反応し得るものであり、活性水素を含む化合物としては、例えばフェノール系、ラクタム系、オキシム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系化合物等がある。

【0022】①で用いる活性水素と親水性基とともに分子内に含む化合物としては、例えばアミノ基とともにヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基を同一分子内に含む前記の化合物以外に、オキシ酸、ポリカルボン酸、メルカプトカルボン酸、スルホン酸、メルカプトアルコール、アミノメルカプタン、アルコール、エチレンオキサイド重合体、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アクリル酸重合体、アクリル酸アミド重合体、メタアクリル酸重合体、メタアクリル酸アミド重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等およびこれらで構成されるポリマー等がある。その具体例を以下に示す。

【0023】オキシ酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロキシアクリル酸、オキシ酪酸、オキシ吉草酸、オキシステアリン酸、グリセリン酸、タルトロン酸、サリチル酸等及びそのポリマー等がある。ポリカルボン酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0024】メルカプトカルボン酸としては、例えばメルカプト酢酸、メルカプトコハク酸等がある。スルホン酸としては、例えばイセチオン酸、スルホ酢酸、フェノールスルホン酸、フェノールジスルホン酸、アミノフェノールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸等がある。

【0025】メルカプトアルコールとしては、例えばメルカプトエタノール、ジメルカプトプロパノール等がある。アミノメルカプタンとしては、例えばアミノエチルメルカプタン等がある。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等がある。

【0026】②で用いる活性水素と第3級窒素を共に有する化合物としては、例えばジメチルアミノプロパノール、N-イソブチルエタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエトキシプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルモルホリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-ヒドロキシピリジン等がある。導入された第3級窒素原子の少なくとも一部を有機酸塩、あるいは無機酸塩、または第4級アンモニウム塩にするためには、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸；あるいは塩

酸、硫酸、ほう酸、燐酸等の無機酸；またはメチルクロライド、ベンジルクロライド等のジアルキル硫酸等の4級化剤が用いられる。

【0027】③で用いる活性水素とエポキシ基を共に有する化合物としては、例えばグリシドール等がある。

③-(1)の2塩基酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、テレフタル酸等がある。

③-(2)のヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基の3者のいずれかとカルボキシル基のメチルエステルを含む化合物としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、メルカプト酢酸メチルエステル、4-アミノ酪酸メチルエステル等が挙げられる。

【0028】③-(3)のカルボキシル基およびまたはスルホン基とアミノ基を共に有する化合物としては、前記のカルボキシル基およびまたはスルホン基とアミノ基を共有する化合物等がある。

③-(4)のオニウム塩形成性物質としては、塩基性アミノ化合物、第3ホスフィン、第2スルフィド等があり、それぞれ第4アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム塩基を生成し得る。塩基性アミノ化合物としては、例えばジエチルアミン、ジプロピルアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン等がある。ポリアミンを使用するときは、その第1級アミノ基を予め、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン等のケトンと反応させて得られるケチミン誘導体とするのがよい。第3ホスフィンとしては、例えばトリエチルホスフィン、トリエチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、フェニルジエチルホスフィン等がある。第2スルフィドとしては、例えば硫化ジエチル、硫化ジプロピル、硫化ジブチル、硫化ジフェニル、チオジエタノール、チオジプロパノール等がある。前記有機酸としては、例えば蟻酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、シュウ酸、アクリル酸、p-トルエンスルホン酸等が、無機酸としては、例えばほう酸、塩酸、硫酸、燐酸等がある。

【0029】これらの方法により導入された酸は中和しても、中和しなくても良い。中和剤としては、例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルフォリン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノール、N,N-ジエチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリ等がある。

【0030】尿素結合の導入と親水性基の導入は、イソシアナート基と活性水素の反応性を考慮し、それぞれ単

独に行っても良く、同時に行っても良い。尿素結合と親水性基の組合せは、好ましくはアミノ酸の少なくとも1種を使用することによる尿素結合および親水性基の付与であり、更に好ましくは、脂肪族モノアミンとアミノ酸の組合せが好ましい。

【0031】本発明の流動制御剤は、分子内に含まれる尿素結合の凝集力、分子の絡み合い等による揺変性の発現と親水性基の溶剤との親和性のバランスが重要である。親水性が弱すぎると、塗料に分散している流動制御剤が凝集し、得られる塗膜の表面の平滑性等が悪くなる。逆に強すぎると、揺変性の発現が悪くなり流動制御剤として機能しなくなる。そのバランスは、塗料の主剤、硬化剤、溶剤、顔料等の組成により決定される。最終的にイソシアナート基は存在すべきでない。

【0032】本発明の流動制御剤は、溶剤の存在下で製造できる。この時使用する、溶剤としては、通常用いられる水性塗料の溶剤であり、例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールモノメチルアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のセロソルブ系溶剤、水等がある。これらは2種以上混合してもよい。この際必要に応じて、有機錫化合物等の有機金属化合物を反応促進剤として用いることができる。

【0033】また本発明の流動制御剤の製造は主剤である皮膜形成成分中で行ってもよい。ここで使用される皮膜形成成分としては、例えばアニオン系、カチオン系、両性イオン系でも、またイオン性を持たないものであってもよい。アルキド系、ポリエステル系、エポキシ系、フッ素系、アクリル系等があり、分散型と溶解型がある。溶解型の皮膜形成成分としては、例えば特開昭63-295680号公報、特開昭63-175059号公報、特開昭62-216671号公報、特開平2-191692号公報等にその製造方法が開示されている。分散型の皮膜形成成分としては、特開昭56-157358号公報にその製造方法が開示されている。ヒドロキシル基を含有するフッ素共重合体であるフッ素系の皮膜形成成分としては、例えば特開昭57-3410号公報、特開昭61-231044号公報、特開平3-37252号公報等に製造方法が開示されている。

【0034】本発明の流動制御剤を皮膜形成成分中で製造する場合は、有機ポリイソシアナートまたは活性水素含有化合物のいずれか一方を予め皮膜形成成分に混合しておき、攪拌しながら他方を徐々に加えて反応させてもよく、また各成分を別々に皮膜形成成分に混合しておき、それらの皮膜形成成分を混合して反応させてもよい。本発明の流動制御剤の配合割合は皮膜形成成分固形分に対して0.05~20重量%である。この割合が0.05重量%未満の場合には、流動制御効果が不十分

になり、20重量%を越えると加熱硬化後の塗膜の平滑性、透明性等が低下する。

【0035】本発明の水系塗料組成物を製造する場合には、前述の皮膜形成成分として用いられる樹脂以外に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等を原料としたポリイソシアナート化合物に含まれるイソシアナート基の全部または一部を低級アルコール、ラクタム、オキシム、活性メチレン系化合物などのブロック剤で封鎖したブロックイソシアナート化合物、メラミン樹脂または尿素樹脂などのアミノ樹脂、エポキシ樹脂等の硬化剤、顔料、金属粉顔料、表面調整剤、沈降防止剤、熱および光劣化防止剤、顔料分散剤、硬化促進剤等を配合することができる。

【0036】この様に調整された水系塗料組成物は、スプレー塗装、ロール塗装、シャワー塗装、電着塗装、浸漬塗装等の方法で金属、プラスチック等に塗装され、耐チップング塗料、プレコートメタル用塗料等としても有用である。

【0037】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

(揺変性指数) 東京計器(株)のB型粘度計を用いて、ローターNo. 3における回転数6と60rpmの粘度比により評価した。

(塗液観察) 塗液を肉眼で観察し、流動制御剤が均一分散せずに凝集している場合は×、均一分散している場合は○として評価した。

【0038】

【実施例1】皮膜形成成分であるアクリルポリオール(日本触媒化学工業(株)の商品名「アロロン76」)100部、水120部、 $\beta$ -アラニン1.06部、ノニルアミン1.76部を充分混合し、ついでこの溶液を攪拌しながら、酢酸エチルに溶解したヘキサメチレンジイソシアナート系イソシアヌレート型ポリイソシアナート(旭化成工業(株)の商品名デュラネートTPA100)50%溶液8.77部を添加した。添加後、50℃以下で1時間攪拌を続けた。ついで、トリメチルアミン0.70部、メラミン樹脂(三井東圧化学(株)の商品名「サイメル350」)12.5部を加えて混合し、水系塗料組成物を得た。揺変性指数は1.6であり、肉眼観察によるブツの発生はなかった。

【0039】

【実施例2~7】流動制御剤として表1に示したものをを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0040】

【比較例1】流動制御剤として表1に示したものをを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

\* \* 【表1】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
流動制御剤	4-ヒドロキシ 1.23 ベンゼン 0.90	4-ヒドロキシ 1.35 ベンゼン 2.51	β-ナフチン 1.59 1-ナフチン 0.88	ナフチン 1.63 1-ナフチン 1.94	6-ヒドロキシ 1.56 ベンゼン 1.24	β-ナフチン 1.17 1-ナフチン 1.94	β-ナフチン 2.58
	イソシアナ ート溶液						
	中和アミン						
揺変性指数	1.6	1.5	1.6	1.6	1.4	1.5	-
塗液観察	○	○	○	○	○	○	×

【0042】

40※とができ、その結果、該流動制御剤を用いた水系塗料組

【発明の効果】本発明の流動制御剤は、地球環境、安全、衛生等に優れている水系塗料に揺変性を付与するこ※

成物はタレが防止され、平滑な塗膜を形成することができる。